Zur Kenntnis der schwefelhaltigen Derivate des Acenaphtens.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

WILHELM KLAUSS

AUS

DITTELSHEIM

(RHEINHESSEN).

ACAD. LITTERAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner
Universitätsbuchhandlung.
1910.

Prodekan:
Geheimrat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben, Stuttgart.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken meines teuren Vaters.

Theoretischer Teil.

Eines der weniger untersuchten Teerprodukte ist das Acenaphten, ein Stoff, der sich aus der bei 260° bis 280° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers beim Abkühlen ausscheidet. Die Untersuchungen, welche hierüber vorliegen, rühren der Hauptsache nach von Graebe und seinen Schülern her[1], welche durch Oxydations- und Reduktionsprozesse, durch Substitutionen und Kondensationen zahlreiche Abkömmlinge schufen, welche die Natur dieses Kohlenwasserstoffs kennzeichneten. Da über kernsubstituierte Schwefelverbindungen des Acenaphtens Literaturangaben nicht bestanden, und da diese Verbindungen speziell in neuerer Zeit wieder an Interesse gewannen, fiel mir die Aufgabe zu, zunächst die Bildungsweise des 4-Merkaptans wie seiner Derivate zu untersuchen.

Da das 4-Amidoacenaphten nach den Untersuchungen von Graebe und Briones[2] als ziemlich leicht zugänglich erschien, beabsichtigte ich, nach der bewährten Methode von Gattermann arbeitend, die Amidogruppe zu diazotieren und durch Ersatz der Diazogruppe durch den Rest der schwefligen Säure zunächst zur Sulfinsäure zu gelangen. Das Reduktionsprodukt dieser Verbindung hätte mir alsdann den gewünschten Stoff, das Merkaptan, liefern müssen. Allein als erste Schwierigkeit stellte sich mir sofort die

[1] Lieb. Ann. 327, 80. 276, 4. 290, 200.

[2] Lieb. Ann. 327, 80.

Gewinnung größerer Mengen 4-Amidoacenaphten entgegen. Die von Quincke[1] und Graebe[2] angeführten Reduktionsmittel erwiesen sich für die Darstellung eines reichlicheren Materials als ungeeignet. Meine Aufgabe bestand nun zunächst darin, ein geeigneteres Reduktionsmittel für das leicht zugängliche 4-Nitroacenaphten ausfindig zu machen. Die Lösung derselben glaube ich in der Verwendung von Ferrosulfat und Ammoniak, also Eisenoxydul, gefunden zu haben, das in befriedigender Ausbeute (50 % der Theorie) mir das Amidoprodukt zu gewinnen gestattete. Um mich von der Reinheit meines Materials zu überzeugen, charakterisierte ich dasselbe nicht nur durch das von Quincke[3] erstmals dargestellte Benzoylderivat, sondern stellte als weitere neue Reaktionsprodukte noch den Harnstoff durch Einwirkung von Cyansäure auf das Amin und einige Azofarbstoffe durch Kuppeln des diazotierten Amins mit β-Naphtol, Phenol, R-Salz und G-Salz in alkalischer Lösung dar.

Das reichlich gewonnene Material ermöglichte mir nun nach der Methode von Gattermann zahlreiche Versuche zu unternehmen, um die 4-Sulfinsäure des Acenaphtens zu erhalten. Die Darstellung der Sulfinsäure und ihres Methylesters durch Einwirkung von Jodmethyl auf ihr Natriumsalz ist mir dabei auch gelungen. Die erhaltenen Stoffe waren schon deshalb für mich wichtig, weil ihre Existenz und völlige Übereinstimmung in Aussehen, physikalischem und chemischem Verhalten mit den später noch zu erwähnenden, nach anderem Verfahren erhaltenen, gleichen Produkten mich eines eingehenden Konstitutionsbeweises für die letzteren enthoben. Denn nach den schon erwähnten Arbeiten von Quincke und Graebe ist die Stellung der

[1] Ber. d. D. Ch. G. 21, 1456.
[2] loc. cit.
[3] loc. cit.

NH_2-Gruppe und daher auch aller aus dieser Gruppe erzeugten Verbindungen als para-Stellung genügend gekennzeichnet.

Die Darstellung der oben erwähnten Verbindungen war mir nur durch sehr zahlreiche und unter verschiedentlich abgeänderter Arbeitsweise ausgeführte Versuche möglich geworden. Die Ausbeuten, welche ich bei diesem Verfahren erzielte, waren aber so gering, daß es mir unmöglich gewesen wäre, mit ihrer Verwendung zum Merkaptan und seinen Abkömmlingen vorwärts zu schreiten.

Ich kam nun auf den Gedanken, die Grignardsche Reaktion, die sich in den letzten Jahren als eine so gute Quelle zur Darstellung der verschiedensten, oft nur schwer zugänglichen Verbindungen erwiesen hatte, auch für meine Zwecke heranzuziehen, zumal die Arbeiten von Graebe und Guinsburg[1] mir eine leichte Gewinnungsmethode des 4-Bromacenaphtens in Aussicht stellten. So hoffte ich denn nach den Verfahren von Borsche und Lange[2] oder von Taboury[3] durch Einwirkung von schwefliger Säure oder Schwefel auf die Magnesiumverbindung des Bromacenaphtens vielleicht eine ergiebigere Darstellungsweise zu finden. Diese Bemühungen sollten ohne Erfolg bleiben. Erstlich war das Bromacenaphten, das in der Literatur von Graebe durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Alkohol als so leicht erhältlich bezeichnet war, in reinem Zustande dadurch nicht zu gewinnen. Nur die Destillation des schmierigen, nie fest werdenden Produkts im Vacuum lieferte in verhältnismäßig guter Ausbeute eine absolut reine Substanz, die als Grundlage für das Gelingen meines Grignard-Versuchs doch unbedingt erforderlich war. Leider scheiterten nun aber alle Versuche, das

[1] loc. cit.

[2] Ber. d. D. Ch. G. 38, 2766.

[3] Bull. Soc. chim. 29, 761.

Magnesium mit dem Brom des Bromacenaphtens in Reaktion zu bringen, obwohl alle in der Literatur angegebenen Bedingungen durchgeprobt wurden.

Nach der Erfolglosigkeit dieses Versuches wandte ich mich einem von Knoevenagel[1] beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Sulfinsäuren zu, das mir in sehr guter Ausbeute das Material zur Darstellung des Merkaptans und zur Lösung meiner Aufgabe lieferte. Nach den Angaben dieses Forschers entstehen sulfinsaure Salze aromatischer Kohlenwasserstoffe sehr leicht, wenn man auf letztere bei niedriger Temperatur und bei Gegenwart von Aluminiumchlorid schweflige Säure einwirken läßt und die gebildeten Doppelsalze durch Alkali zerlegt. Die Reaktion verläuft nach der Ansicht dieses Forschers nach folgenden Gleichungen:

$$AlCl_3 + SO_2 = Cl \cdot SO_2 \cdot AlCl_2$$
$$R \cdot H + Cl \cdot SO_2 \cdot AlCl_2 = R \cdot SO_2 \cdot AlCl_2 + HCl$$
$$R \cdot SO_2 \cdot AlCl_2 + 3NaOH = R \cdot SO_2Na + 2NaCl + Al(OH)_3.$$

Auf diese Weise erhielt ich also zuerst das Natriumsalz der Acenaphtensulfinsäure, aus dem ich dann durch Ansäuern die Säure in Freiheit setzte. Um diese näher zu charakterisieren, stellte ich noch das Silber- und Kupfersalz dar.

Der Ersatz des reaktionsfähigen Wasserstoffatoms der Sulfinsäure durch Alkyl führt zu Sulfonen.

Das Methyl- und Äthylsulfon des Acenaphtens wurde durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf das Natriumsalz der Sulfinsäure erhalten. Auch Benzylchlorid geht diese Reaktion ein, und so wurde als weiteres Derivat der Sulfinsäure auch noch das Benzylsulfon gewonnen. Alle diese Stoffe sind gut kristallisierte Verbindungen, die einen scharfen Schmelzpunkt zeigen und in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

[1] Ber. d. D. Ch. G. 41, 3315.

Da sowohl das Methylsulfon als auch die Sulfinsäure selbst das gleiche Aussehen, die gleiche Kristallform und denselben Schmelzpunkt zeigten wie die nach der Methode von Gattermann erhaltenen Produkte, so ist es auch ohne weiteres klar, daß die SO_2H-Gruppe nach dem Verfahren von Knoevenagel in die para-Stellung zu einer der CH_2-Gruppen eingetreten sein muß.

Läßt man auf Sulfinsäuren Wasserstoff in statu nascendi einwirken, so entstehen daraus Merkaptane. So erhielt auch ich durch Reduktion der 4-Acenaphtensulfinsäure das 4-Acenaphtenmerkaptan, das aber sehr unbeständig ist. Um es näher zu kennzeichnen, wurden außer dem Blei- und Kupfersalz noch eine ganze Anzahl anderer Derivate dargestellt.

Mit Halogenalkylen tritt das Natrium oder Silbersalz des Merkaptans leicht in Reaktion unter Bildung von Thioäthern. Auf diese Weise erzeugte ich durch Einwirkung von Jodmethyl, Benzylchlorid und Benzoylchlorid den Methyl-, Benzyl- und Benzoyläther.

Unterwirft man diese Thioäther unter geeigneten Bedingungen der Oxydation, so gehen sie zunächst in Sulfoxyde und dann in Sulfone über. Für den Benzyläther wurde diese Oxydation durchgeführt und zuerst das Benzylsulfoxyd und dann das Benzylsulfon erhalten, welch letzteres mit dem aus dem sulfinsauren Natrium gewonnenen Produkt identisch sein mußte, was auch der Versuch ergeben hat.

Durch Umsetzung von Merkaptiden mit Monochloressigsäure entstehen Thioglykolsäuren. Die Acenaphtenthioglykolsäure bildet sich schon in der Kälte, wenn man zu der absolut alkoholischen Lösung des Natriumsalzes des Merkaptans die molekulare Menge Monochloressigsäure hinzufügt.

Durch Kondensation von Merkaptanen mit Ketonen erhält man Merkaptole. Durch Einwirkung von Aceton

auf das Merkaptan tritt Wasserabspaltung und Bildung des Dimethyl-diacenaphtylmerkaptols ein.

Eine Reaktion des Natriummerkaptides mit Jodcyan zur Darstellung des Rhodanids, sowie mit Äthylenbromid zur Bildung des Äthylenäthers konnte in der gewünschten Richtung nicht erzielt werden, da durch die oxydierende Wirkung des Jods oder Broms als alleiniges Produkt nur das Disulfid entstand. Das hierdurch unbeabsichtigt erzeugte Disulfid stellte ich auch durch Einwirkung von rotem Blutlaugensalz, sowie durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs aus der alkalischen Lösung des Merkaptans dar, und gewann so ein weiteres Produkt zur Charakterisierung desselben.

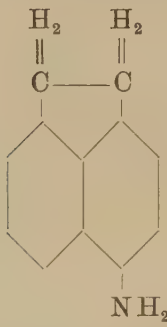
So ist es mir gelungen, die mir gestellte Aufgabe zu lösen, bei welcher ich tabellarisch geordnet die folgenden Stoffe erzielte:

1.	4-Amidoacenaphten	F.P. 108°
2.	Benzoylamidoacenaphten	F.P. 210°
3.	Harnstoff des Amidoacenaphtens	F.P. 212°
4.	Azofarbstoffe des Amins	
	a) mit Naphtol	
	b) mit Phenol	
	c) mit R-Salz	
	d) mit G-Salz	
5.	Acenaphtensulfinsäure	F.P. 109°
	a) nach Gattermann	
	b) nach Knoevenagel	
6.	Natriumsalz der Sulfinsäure	
7.	Silbersalz „ „	
8.	Kupfersalz „ „	
9.	Methylsulfon	F.P. 147°
10.	Äthylsulfon	F.P. 172°
11.	Benzylsulfon	F.P. 160°
12.	Merkaptan des Acenaphtens	F.P. 38—40°

13. Disulfid	F.P. 167°
14. Methyläther des Merkaptans	F.P. 46°
15. Benzyläther des Merkaptans	F.P. 56°
16. Benzoylester des Merkaptans	F.P. 129°
17. Benzylsulfoxyd	F.P. 112°
18. Benzylsulfon aus dem Sulfoxyd	F.P. 160°
19. Acenaphtenthioglykolsäure	F.P. 152°
20. Dimethyl-diacenaphtylmerkaptol	F.P. 136°.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 4-Amidoacenaphtens.



Das 4-Amidoacenaphten entsteht durch Reduktion des 4-Nitroacenaphtens, das nach den Angaben von Graebe[1] in sehr guter Ausbeute dadurch gewonnen wird, daß man in eine Auflösung von Acenaphten in Eisessig bei Zimmertemperatur konz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,47—1,48 einfließen läßt, wobei sich das Nitroprodukt abscheidet. Zur Reduktion dieses Stoffes löst man circa 10 g desselben in möglichst wenig Alkohol unter gelindem Erwärmen auf und fügt diese Lösung zu einer Auflösung von 150 g Eisenvitriol in 300 ccm Wasser, wobei sich ein Teil des Nitroderivates wieder ausscheidet. Nachdem man mit Ammoniak übersättigt hat, erhitzt man 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit aufgesetztem Bunsenventil, filtriert nach dem Erkalten auf der Nutsche ab und zieht den

[1] Lieb. Ann. 327, 80.

Rückstand mit heißem Alkohol aus. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man gut ausgebildete nadelförmige Kristalle des Amins, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Das reine Produkt schmilzt bei 108°. Um eine gute Ausbeute an Amin zu erzielen, ist es vorteilhaft, von keiner größeren als der angegebenen Menge auszugehen, und die Mühe der öftern Wiederholung des Versuches nicht zu sparen. Auf diese Weise erhielt ich aus 10 g 4-Nitroacenaphten durchschnittlich ungefähr 5 g 4-Amidoacenaphten, was einer Ausbeute von etwa 50% entspricht.

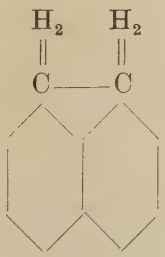
Analyse:

($C_{12}H_{11}N = 169{,}10$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1404 g	CO_2: 0,4372 g H_2O: 0,0854 g
0,1464 g	v = 10,4 ccm N (t = 19°, b = 749 mm).

Berechnet:	Gefunden:
C: 85,15%	C: 84,93%
H: 6,56%	H: 6,80%
N: 8,28%	N: 8,04%.

Benzoylamidoacenaphten.



$NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

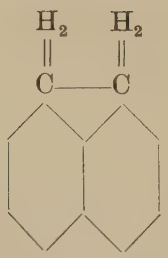
Dieses auch schon von Quincke[1] erwähnte Derivat des Amidoacenaphtens erhält man in fast quantitativer Ausbeute, wenn man ca. 1 g des Amins in alkoholischer und natronalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid versetzt und darauf gelinde erwärmt. Aus Alkohol umkristallisiert bildet es farblose Nadeln, die in Übereinstimmung mit den Angaben von Quincke bei 210° schmelzen.

Analyse:

($C_{19}H_{15}ON = 273{,}13$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1928 g	v = 8,8 ccm N (t = 17°, b = 749 mm).
Berechnet:	Gefunden:
N: 5,13%	N: 5,22%

Harnstoff des Amidoacenaphtens.



$NH \cdot CO \cdot NH_2$.

Zur Darstellung des Harnstoffs wird zu ungefähr 1,5 g des Amins soviel Eisessig gegeben, daß gerade Auflösung stattfindet. Dazu fügt man dann die molekulare Menge Kaliumcyanat (0,70 g), die in möglichst wenig Wasser gelöst ist, und überläßt das Gemisch einige Zeit sich selbst. Nach ungefähr einstündigem Stehen

[1] Ber. d. D. Ch. G. 21, 1455.

haben sich in reicher Menge Kristalle abgeschieden, welche man abfiltriert und zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so feine, farblose Nadeln vom F.P. 212°.

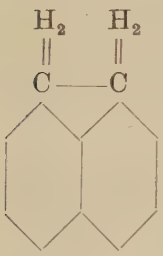
Analyse:

($C_{13}H_{12}ON_2 = 212{,}12$).

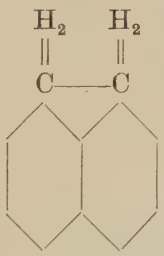
Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1846 g	v = 21,2 ccm N (t = 16°, b = 741 mm).

Berechnet:	Gefunden:
N: 13,21%	N: 13,05%.

Azofarbstoffe des Amins mit β-Naphtol und Phenol.



$N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$



$N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3 g Amidoacenaphten werden, mit wenig Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und in ungefähr 5 bis 10%iger Schwefelsäure suspendiert, mit der molekularen Menge Natriumnitrit (1,25 g) in der üblichen Weise diazotiert, wobei Auflösung eintritt. Die bräunlich gefärbte, klare und event. von Ungelöstem filtrierte Diazolösung läßt man dann unter Kühlung und Umrühren langsam in eine natronalkalische Lösung von 2,5 g β-Naphtol fließen, wobei man dafür sorgt, daß immer ein Überschuß von Alkali vorhanden bleibt. Das schwer lösliche Salz des Farbstoffes fällt direkt als flockiger

Niederschlag zu Boden. Man filtriert ihn und wäscht ihn zur Entfernung etwa überschüssigen β-Naphtols zuerst mit verdünntem Alkali, dann mit heißem Wasser gut nach. Man erhält so in guter Ausbeute ein ziemlich reines Natriumsalz, aus dem man durch Ansäuern mit Eisessig den rotbraunen Farbstoff selbst in Freiheit setzt. Er ist nur in Aceton in größerer Menge löslich und kann daraus durch Wasserzusatz in Form feiner brauner Nadeln vom F. P. 195° erhalten werden.

Analyse:

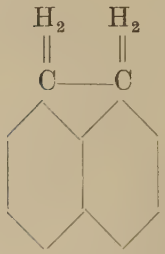
($C_{22}H_{16}ON_2 = 324{,}15$).

Angew. Substanz:	Gefunden:
0,1595 g	v = 13,5 ccm N (t = 29°, b = 739 mm).

Berechnet:	Gefunden:
N: 8,64%	N: 8,93%.

Der Farbstoff des Amins mit Phenol wird wie der mit β-Naphtol dargestellt und erweist sich als ein amorpher Stoff, der gleichfalls fast nur etwas in Aceton löslich ist, aber auf Zusatz von Wasser nicht kristallin sondern nur flockig ausfällt. In analysenreiner Beschaffenheit konnte dieser Farbstoff nicht erhalten werden.

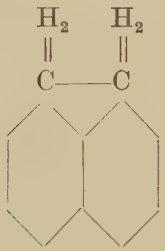
Farbstoffe des Amidoacenaphtens mit R-Salz und G-Salz.



$N:N \cdot C_{10}H_4 <$ OH (2) / $(SO_3H)_2$ (3,6) bezw. (2) / (6,8).

Die Natriumsalze dieser leicht löslichen Azofarbstoffe erhält man durch Kuppeln des diazotierten Amins mit 2-3-6- bezw. 2-6-8-Naphtoldisulfosäure in sodaalkalischer Lösung. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure setzt man die rot- oder schwarzvioletten Farbstoffe, die ebenfalls sehr schwer kristallisieren, in Freiheit und bringt sie am besten durch Aussalzen mit Kochsalz zur Abscheidung.

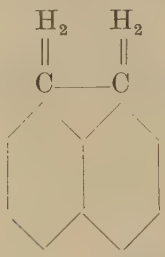
Darstellung der 4-Acenaphtensulfinsäure aus dem 4-Amidoacenaphten.



4—5 g Amidoacenaphten wurden in der schon beschriebenen Weise in ungefähr 10%iger Schwefelsäure suspendiert und mit einem geringen Überschuß von Natriumnitrit diazotiert. Die filtrierte braune Diazolösung läßt man dann langsam unter kräftigem Rühren mit einer Turbine in eine mit schwefliger Säure gesättigte und mit Wasser aufgeschlämmte Kupferpaste unter dauernder guter Eiskühlung fliessen. Auch während des Einfliessens wird das Einleiten der schwefligen Säure fortgesetzt. Nach der Sättigung wird das Reaktionsgemisch 2—3 Stunden sich selbst überlassen und dann abfiltriert. In dem zurückbleibenden fein verteilten Kupferschlamm lassen sich deutlich kleine, glänzende Kriställchen von Sulfinsäure wahrnehmen. Durch Aus-

äthern oder durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung wird sie dem Rückstande entzogen. Durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus heißem Wasser, dem man zweckmäßig etwas Alkohol zusetzt, erhält man die reine Säure vom F.P. 109°. Die Ausbeuten waren sehr gering.

Methylsulfon aus 4-Acenaphtensulfinsäure.



$SO_2 \cdot CH_3$.

Eine kleine Probe der oben erhaltenen Acenaphtensulfinsäure wird in einem Reagenzglase in absolutem Alkohol gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von verdünntem Alkali vorsichtig neutralisiert. Zu der so erhaltenen alkoholischen Lösung des Natriumsalzes fügt man dann unter Umschütteln Jodmethyl und erwärmt gelinde. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Methylsulfon in silberglänzenden Blättchen aus, die, nochmals aus Alkohol umkristallisiert, bei 147° schmelzen.

Darstellung der 4-Acenaphtensulfinsäure nach Knoevenagel.

Zu einer Lösung von 10 g reinem, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigtem Acenaphten in 40 g Schwefelkohlenstoff setzt man 10 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid und leitet dann unter

dauernder Kühlung in einer Kältemischung zuerst eine halbe Stunde trockene gasförmige Salzsäure und dann 4—5 Stunden schweflige Säure ein. Hierauf überläßt man das Reaktionsprodukt ungefähr 12 Stunden sich selbst, zerdrückt den fest gewordenen, schwarzgrün gefärbten Kolbeninhalt möglichst fein und bringt ihn auf Eis. Hierauf wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und längere Zeit auf dem Dampfbade erwärmt, wobei man sich ab und zu davon überzeugen muß, ob noch Überschuß an Alkali vorhanden ist. Die von der abgeschiedenen Tonerde filtrierte Flüssigkeit wird dann bis zur Bildung einer feinen Kristallhaut eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich aus ihr weitaus der größte Teil des Natriumsalzes als feine, silberglänzende Nadeln ab, die von der noch weiter einzuengenden Restlauge getrennt werden. Aus 10 g des Kohlenwasserstoffs werden so im Durchschnitt 6—7 g sulfinsaures Natrium erhalten, was einer Ausbeute von 40—50% entspricht.

Zur Gewinnung der freien Sulfinsäure säuert man entweder die filtrierte wässrige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an und filtriert die abgeschiedene ziemlich reine Säure (F.P. 107—108°) ab, oder man überschichtet sie in einem Scheidetrichter mit Äther und gibt unter Umschütteln tropfenweise verdünnte Salz- oder Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zu. Die durch die stärkere Mineralsäure ausgeschiedene Sulfinsäure geht in dem Äther in Lösung. Nach der Trennung des Äthers von der wässrigen Schicht trocknet man diesen mit entwässertem Natriumsulfat, läßt ihn dann frei verdunsten und gewinnt so eine reine Säure. Aus viel heißem Wasser oder aus Wasser mit etwas Alkoholzusatz kristallisiert sie in farblosen Nadeln, die rein bei 109° schmelzen und leicht in Alkalien sowie in fast allen organischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. löslich sind. An der Luft ist die Sulfinsäure

nicht sehr beständig; denn nach mehrtägigem Stehen zersetzt sie sich unter Schwärzung. Das Natriumsalz ist dagegen sehr beständig und läßt sich sehr lange aufbewahren.

Analyse:

($C_{12}H_{10}O_2S = 218{,}15$).

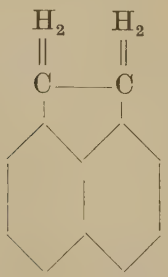
Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1764 g	CO_2: 0,4272 g H_2O: 0,0760 g
0,1170 g	$BaSO_4$: 0,1257 g

Berechnet:	Gefunden:
C: 66,01%	C: 66,05%
H: 4,62%	H: 4,82%
S: 14,70%	S: 14,76%.

Derivate der Acenaphtensulfinsäure.

a) Salze.

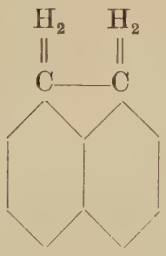
1. Natriumsalz der Sulfinsäure.



Das sulfinsaure Natrium erhält man, wie schon erwähnt, vor der Darstellung der Sulfinsäure selbst durch Zerlegung des Aluminiumchloriddoppelsalzes mit Alkali, oder, von der fertigen Säure ausgehend, durch

Auflösen derselben in verdünnter Sodalösung. Es ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und kristallisiert aus letzterem in feinen, silberglänzenden Nadeln. Seine alkoholische Lösung bildete das Ausgangsmaterial für die Darstellung weiterer Derivate der Sulfinsäure.

2. Silbersalz der Sulfinsäure.



SO_2Ag.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Sulfinsäure oder deren Natriumsalz mit einer alkoholischen Silbernitratlösung, so fällt das Silbersalz dieser Säure als flockiger, weißer, schwer löslicher Niederschlag zu Boden. Durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser wird es gereinigt. Am Licht zersetzt es sich unter Silberabscheidung.

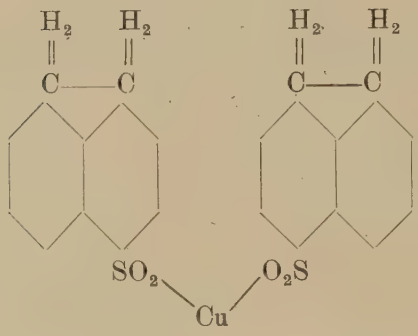
Analyse:

($C_{12}H_9SO_2Ag = 325{,}02$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0961 g	Ag: 0,0321 g
Berechnet:	Gefunden:
Ag: 33,19%	Ag: 33,40%.

Die Analyse wurde durch vorsichtiges Verglühen der Substanz ausgeführt, und das metallische Silber zur Wägung gebracht.

3. Kupfersalz der Sulfinsäure.



Wird die alkoholische Lösung des sulfinsauren Natriums mit alkoholischer Kupferacetatlösung versetzt, so fällt schwer lösliches, moosgrünes Kupfersalz als leichter, flockiger Niederschlag aus.

Analyse:

$(C_{24}H_{18}O_4S_2Cu = 497{,}85)$.

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,0984 g	CuO: 0,0160 g
Berechnet:	Gefunden:
Cu: 12,76%	Cu: 12,99%.

Die Analyse wurde durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und Wägen des Glührückstandes ausgeführt.

b) Sulfone.

1. Methylsulfon des Acenaphtens.

$SO_2 \cdot CH_3$.

Zur Darstellung des Methylsulfons löst man 3 g sulfinsaures Natrium in absolutem Alkohol und setzt unter Umschütteln etwas mehr als die molekulare Menge Jodmethyl (2 g) zu. Die Reaktion geht schon in der Kälte vor sich und wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Verdünnt man das heiße Filtrat mit Wasser, so fällt das Sulfon direkt in Form von Kristallen aus. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es als feine, silberglänzende Blättchen, die bei 147° schmelzen und in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform etc. leicht, in Wasser dagegen schwer löslich sind. Die Ausbeute ist gut.

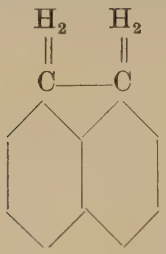
Analyse:

($C_{13}H_{12}O_2S = 232{,}17$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1704 g	$BaSO_4$: 0,1728 g

Berechnet:	Gefunden:
S: 13,81%	S: 13,93%.

2. Aethylsulfon des Acenaphtens.



$SO_2 \cdot C_2H_5$

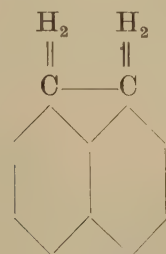
Durch Einwirkung von Jodäthyl in molekularer Menge auf die absolut alkoholische Lösung des sulfinsauren Natriums entsteht das Äthylsulfon in nahezu theoretischer Ausbeute. Man verfährt bei seiner Darstellung wie bei der des Methylsulfons. Aus Alkohol unter etwas Wasserzusatz kristallisiert es in gut ausgebildeten Nadeln vom F.P. 172°.

Analyse:

($C_{14}H_{14}O_2S = 246{,}18$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1904 g	$BaSO_4$: 0,1846 g
Berechnet:	Gefunden:
S: 13,03%	S: 13,32%.

3. Benzylsulfon des Acenaphtens.



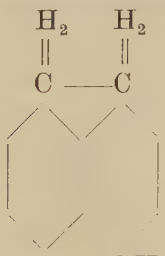
$SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Das Benzylsulfon bildet sich ähnlich wie seine beiden Vorgänger aus sulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid in absolut alkoholischer Lösung. Die Umsetzung verläuft aber in diesem Fall nicht so rasch, sodaß längeres Erwärmen auf dem Wasserbade nötig ist, um es in guter Ausbeute zu gewinnen. Es bildet langgestreckte, säulenförmige Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert, den F. P. 160° zeigen.

Analyse:
($C_{19}H_{16}O_2S = 308{,}30$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1641 g	$BaSO_4$: 0,1244 g
Berechnet:	Gefunden:
S: 10,40%	S: 10,41%.

4-Acenaphtenmerkaptan.

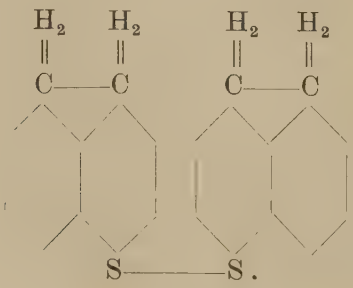


Die Reduktion der Sulfinsäure zum Merkaptan wurde mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure durchgeführt. Man zerreibt 3—4 g frisch dargestellte Sulfinsäure mit wenig Wasser zu einem feinen Brei, bringt diesen mit Wasser in einen Kolben, setzt die drei- bis vierfache Menge des theoretisch erforderlichen Zinkstaubs zu und läßt portionenweise einen Überschuß von ungefähr 50%iger Schwefelsäure allmählich zufliessen. Die Reduktion beginnt schon in der Kälte

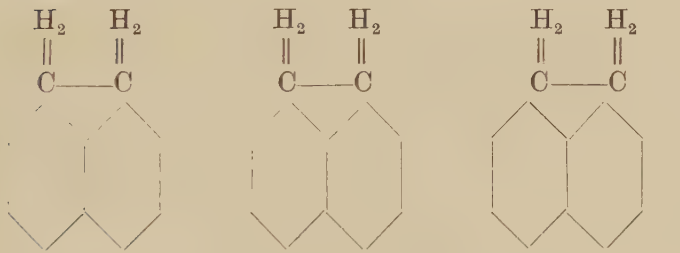
und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach ungefähr einer Stunde hat sich die Flüssigkeit über dem Zinkstaub fast vollkommen geklärt, eine Erscheinung, durch welche das Ende der Reaktion angezeigt wird. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren wird das in dem Zinkstaub enthaltene Merkaptan ausgeäthert. Läßt man den Äther im Kohlensäurestrom verdunsten, so hinterbleibt das Merkaptan als schwach gelbgefärbtes Produkt mit kristalliner Beschaffenheit. Das so gewonnene Merkaptan ist sehr unbeständig und geht sowohl in fester als auch in gelöster Form, besonders aber in alkalischer Lösung durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs sehr rasch in sein Disulfid über. Reines Material zu einer Verbrennung konnte nicht gewonnen werden, da seine teilweise Oxydation selbst beim Arbeiten in Kohlensäure — oder Leuchtgas — gefüllten Gefässen unvermeidlich war.

Das oben erhaltene Produkt, das in Alkalien, Äther, Alkohol, Aceton und Benzol leicht löslich ist, schmilzt unscharf bei 38—40°. Seine alkoholische Lösung bildet mit alkoholischer Bleiacetatlösung ein gelbes, mit alkoholischer Kupferacetatlösung ein moosgrünes und mit alkoholischer Silbernitratlösung ein weißes Salz. All diese Merkaptide sind amorphe, fast unlösliche Stoffe, die nicht analysiert wurden.

Darstellung des Disulfids.



Zur Charakterisierung des Merkaptans wurde zunächst sein Oxydationsprodukt, das Disulfid, untersucht. Es wird erhalten durch Durchblasen eines Luftstroms durch eine auf dem Wasserbade gelinde erwärmte alkoholische und alkalische Lösung des Merkaptans, wobei es sich quantitativ abscheidet. Ferner kann es durch Oxydation der heißen alkalischen Lösung mit einer wässrigen Auflösung von Ferricyankalium sehr gut gewonnen werden. Auch in Berührung mit Brom- oder Jodhaltigen Reaktiven geht die Oxydation des Merkaptans zum Disulfid sehr energisch vor sich. So bemühte ich mich in zahlreichen Versuchen, den Äthylenäther des Merkaptans sowie auch das Rhodanid dieses Stoffes



durch Einwirkung von Äthylenbromid oder Jodcyan auf das Natriummerkaptid zu gewinnen, erreichte aber stets nur seine quantitative, fast plötzliche Umsetzung ins Disulfid. Dieses löst sich leicht in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer dagegen in Alkohol, Äther und Aceton. Durch Umkristallisieren aus einem der beiden erst genannten Lösungsmittel wird es in gelblichen Nadeln erhalten, die bei 167° scharf schmelzen.

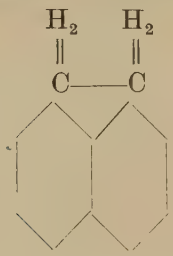
Analyse:

($C_{24}H_{18}S_2 = 370{,}28$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1078 g	CO_2: 0,3084 g H_2O: 0,0501 g
0,1820 g	$BaSO_4$: 0,2313 g

Berechnet:	Gefunden:
C: 77,78%	C: 78,02%
H: 4,90%	H: 5,21%
S: 17,32%	S: 17,46%.

Methyläther des Merkaptans.



$S \cdot CH_3$.

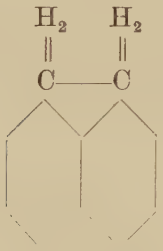
Der Methyläther des Merkaptans wurde über das Silbersalz erhalten. Man versetzt zu diesem Zwecke die alkoholische Lösung des Merkaptans mit alkoholischer Silbernitratlösung bis keine Fällung mehr eintritt. Das weiße flockige, schwer lösliche Silbersalz wird abfiltriert und mit Äther und einem Überschuß von Jodmethyl längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zu schwachem Sieden erwärmt. Nach dem Verdunsten des Äthers erscheint das Reaktionsprodukt als dicke, ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton unter Wasserzusatz wird es rein erhalten und schmilzt bei 46°.

Analyse:
($C_{13}H_{12}S = 200{,}17$)

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1380 g	CO_2: 0,3933 g H_2O: 0,0777 g
0,1639 g	$BaSO_4$: 0,1890 g

Berechnet:	Gefunden:
C: 77,93%	C: 77,72%
H: 6,04%	H: 6,31%
S: 16,02%	S: 15,84%.

Benzoylester des Merkaptans.



$S \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Zur Gewinnung des Benzoylesters verwendet man die bei der Darstellung des Merkaptans durch Ausäthern des Zinkstaubs erhaltene ätherische Lösung des Merkaptans und schüttelt diese im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge durch, wobei das Merkaptan von der Lauge aufgenommen wird. Man vermeidet so am besten die beim Verdunsten des Äthers und beim Wiederauflösen in Alkali immer stattfindende Disulfidbildung. Nach der Trennung der beiden Schichten fügt man zu der alkalischen Lösung des Merkaptans unter Umschütteln solange tropfenweise Benzoylchlorid, bis

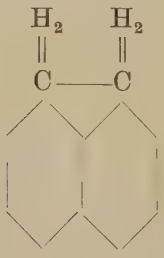
sie deutlich darnach riecht, und auch der Geruch nach längerem Schütteln nicht mehr verschwindet. Die sich abscheidenden Kristalle filtriert man ab, wäscht sie zur Entfernung von Alkali gut mit Wasser aus und kristallisiert sie aus Alkohol zur Reinigung um. Man erhält so feine Nadeln, die bei 129° schmelzen.

Analyse:

($C_{19}H_{14}OS = 290{,}18$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1528 g	$BaSO_4$: 0,1236 g
Berechnet:	Gefunden:
S: 11,05%	S: 11,11%.

Benzyläther des Merkaptans.



$S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Zur Gewinnung des Benzyläthers stellt man sich eine absolut alkoholische Lösung des Natriummerkaptids dadurch her, daß man eine abgewogene Menge des Merkaptans in absolutem Alkohol löst und mit der berechneten Menge Natrium — gleichfalls in absolutem Alkohol gelöst — versetzt. Giebt man zu dieser Lösung tropfenweise einen geringen Überschuß von Benzylchlorid, so tritt schon in der Kälte leicht Reaktion

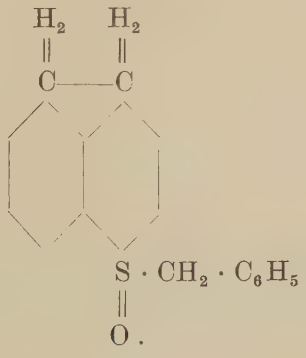
unter Kochsalzabscheidung ein. Es ist vorteilhaft, nach dem Zugeben des Benzylchlorids das Gemisch einige Zeit sich selbst zu überlassen, damit die Reaktion möglichst in der Kälte verläuft. Hierdurch wird die nebenbei immer stattfindende Disulfidbildung vermindert. Nunmehr vervollständigt man die Reaktion noch durch kurzes Erwärmen, filtriert nach dem Erkalten von dem schwer löslichen Disulfid ab und bringt durch Verdünnen mit Wasser den Benzyläther zur Abscheidung. Er löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und wird durch Kristallisation aus ersterem als feine, farblose Nadeln vom F.P. 56° erhalten.

Analyse:

($C_{19}H_{16}S = 276{,}20$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1780 g	$BaSO_4$: 0,1490 g
Berechnet:	Gefunden:
S: 11,61%	S: 11,50%.

Sulfoxyd des Benzyläthers des Merkaptans.

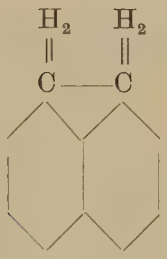


Die Oxydation des Benzyläthers zum Sulfoxyd bewirkt man vorteilhaft durch 3%iges Wasserstoffsuperoxyd. Man löst ungefähr 1 g des fein pulverisierten Benzyläthers in Alkohol und erwärmt mit etwa 20 ccm (geringer Überschuß) 3%igem Wasserstoffsuperoxyd ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade. Setzt man hierauf zu dem Reaktionsprodukt Wasser, so fällt das Oxydationsprodukt in guter Ausbeute aus und zeigt, aus Alkohol umkristallisiert, den F. P. 112°. Das Sulfoxyd bildet feine Nadeln, die in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich sind.

Analyse:
($C_{19}H_{16}SO = 292{,}20$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1434 g	$BaSO_4$: 0,1162 g
Berechnet:	Gefunden:
S: 10,97%	S: 10,79%.

Benzylsulfon des Acenaphtens aus dem Sulfoxyd.

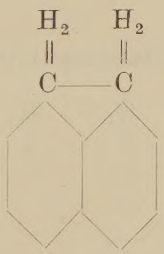


$SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Um von dem Sulfoxyd zur nächst höheren Oxydationsstufe, dem Sulfon, zu kommen, arbeitet man am besten in Eisessiglösung und oxydiert mit Kalium-

permanganat. Eine kleine Menge, ungefähr 0,5 g Benzylsulfoxyd wird in einem Überschuß von Eisessig gelöst und unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer 4—5%igen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Von etwas abgeschiedenem Braunstein wird abfiltriert, worauf man zu dem schwach rotgefärbten Filtrat bis zur Entfärbung einige Tropfen schwefliger Säure zugibt. Hierdurch wird wohl das überschüssige Permanganat aber nicht das Sulfon reduziert. Durch Verdünnen mit etwas Wasser fällt letzteres aus und zeigt sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Bezug auf Schmelzpunkt (160°) und Kristallform mit dem früher über das Natriumsalz der Sulfinsäure dargestellten Sulfone identisch.

Acenaphtenthioglykolsäure.



$S \cdot CH_2 \cdot COOH$.

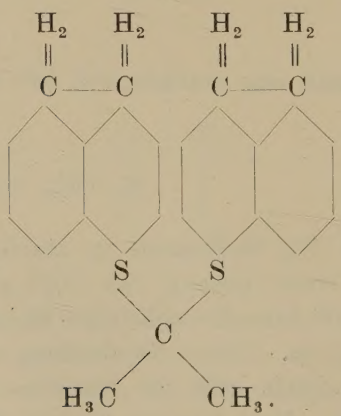
Man löst 2 g Merkaptan in absolutem Alkohol, versetzt mit einer Lösung von 0,26 g Natrium in Alkohol und gibt dann die molekulare Menge Monochloressigsäure (1 g) zu. Unter Abscheidung von etwas Disulfid und Kochsalz geht die Reaktion schon in der Kälte vor sich. Nach einigem Stehen führt man sie durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Nach dem Erkalten filtriert man vom Disulfid und Chlornatrium ab und verdünnt mit Wasser, wobei

sich die Thioglykolsäure sofort kristallin abscheidet. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, ferner als Säure in verdünnten Alkalien, aus denen sie beim Ansäuern mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wieder ausfällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man sie rein in farblosen Nadeln, die bei 152° schmelzen.

Analyse:
($C_{14}H_{12}O_2S = 244{,}17$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1595 g	$BaSO_4$: 0,1500 g
Berechnet:	Gefunden:
S: 13,13%	S: 12,92%.

Dimethyl-diacenaphtylmerkaptol.



Dieses Kondensationsprodukt des Merkaptans mit Aceton entsteht, wenn man 1—2 g Merkaptan in überschüssigem Aceton in der Kälte auflöst und unter

Kühlung mit kaltem Wasser einen Strom trockener, gasförmiger Salzsäure in die Lösung einleitet. Nach ungefähr einstündigem Einleiten ist die Reaktion beendet, und das Reaktionsprodukt hat sich zum großen Teil am Boden des Gefäßes abgeschieden. Es wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. F. P. 136°.

Analyse:

($C_{27}H_{24}S_2 = 412{,}33$).

Angew. Subst.:	Gefunden:
0,1660 g	$BaSO_4$: 0,1904 g

Berechnet:	Gefunden:
S: 15,56%	S: 15,76%.

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Dr. Lenhard, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, und der mich jederzeit freundlichst mit Rat und Hilfe unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Auch der „Gesellschaft für Chemische Industrie“ in Basel bin ich zu Dank verpflichtet für das mir bereitwilligst in reichlicher Menge zur Verfügung gestellte Ausgangsmaterial.